



TITLE:

遷移金属錯体の構造探索

AUTHOR(S):

竹内, 勝彦

CITATION:

竹内, 勝彦. 遷移金属錯体の構造探索. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 38-40

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197639>

RIGHT:

遷移金属錯体の構造探索

Investigation into the structures of organometallic compounds

元素科学国際研究センター 遷移金属錯体化学研究領域 小澤研究室 竹内勝彦

背景と目的

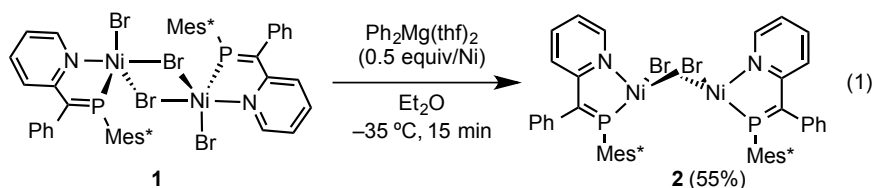
P=C 二重結合を有するホスファアルケンは、極めて低いエネルギー準位に空の π^* 軌道を持ち、遷移金属に対して強い π 受容性を示す¹。当研究室ではこれまでに、PNP 型ホスファアルケン三座キレート配位子であるビスホスファエチルピリジン(BPEP)を用いて、特異な幾何構造と電子構造を持つ 3d 金属錯体が合成できることを報告している²。また申請者らは、ホスファアルケン系二座配位子であるホスファエチルピリジン(PEP)を有する Ni(II)錯体を合成し、この錯体が還元反応により特異な幾何構造を持つ Ni(I)錯体に変換されることを示した³。

本研究では、PEP 配位子(Figure 1)を持つニッケル錯体の反応性の解明を目的として $[\text{Ni}(\text{Br})(m\text{-Br})(\text{PEP})]_2$ (**1**)と種々の有機マグネシウム化合物との反応について検討した。また、その際に生成した Ni(I)および Ni(II)錯体の構造と性質を明らかにした。

2. 結果および考察

2-1. 錯体 **1** とジフェニルマグネシウムとの反応性: Ni(I)錯体の合成と性質

エーテル溶媒中、錯体 **1** に対して 1.0 倍モル量 (0.5 equiv/Ni) の $\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{thf})_2$ を、 -35°C で作用させると、臭素架橋



の二核 Ni(I)錯体 $[\text{NiBr}(\text{PEP})]_2$ (**2**)が収率 55%で得られた(eq. 1)。GC-MS 分析により反応溶液中にジフェニルの生成が観察されたことから、この反応では最初にトランスメタル化反応によりジフェニル錯体が生成し、続いてジフェニルの還元的脱離によって生じる Ni(0)錯体が系中に存在するジブromo錯体 **1** と均一化反応を起こすことにより、錯体 **2** が生成するものと推定した。実際、別途に合成した Ni(0)錯体 $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{PEP})]$ (**3**)を、錯体 **1** とトルエン中で混合したところ、錯体 **2** が生成することが確認された。

単結晶 X 線構造解析により、錯体 **2** は 2 つの金属中心が臭素で架橋した二核錯体であることが明らかとなった(Figure 2)。それぞれのニッケル原子は歪んだ四面体形の配

位構造をとっており、これは Mes*基の立体障害によるものと考えられる。Ni \cdots Ni 間距離は 3.148 Å と長く、金属間の相互作用は小さいことが示唆された。実際、固体状態の磁化率を SQUID で測定すると、有効磁化率は $2.59 \mu_B$ であり $S = 1$ の時の理論値である $2.83 \mu_B$ に近いことが示された。このことは、金

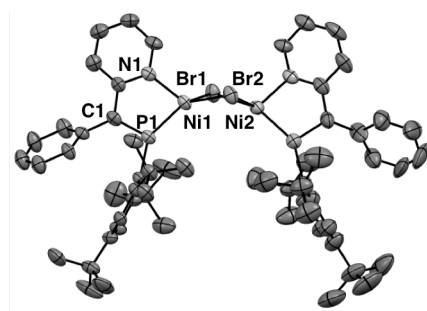


Figure 2. ORTEP drawing of **2**. Select bond distances (Å) and angles ($^\circ$): Ni1–Br1 2.4454(10), Ni–Br2 2.4156(10), Ni1–N1 1.960(5), Ni1–P1 2.1330(17), C1–P1 1.905(6), P1–Ni1–Br1 127.10(6), Ni1–Ni1

属間の電子的相互作用が小さく、各々のニッケル上に不対電子が 1 つずつ存在していることを意味している。また、溶液中の磁化率を Evans 法により測定すると、トルエン中の有効磁化率は $1.68 \mu_B$ と $S = 1/2$ のスピン状態に近い値を示したことから、錯体 **2** は溶液中では二核ではなく単核錯体として存在していることが示唆された。

2-2. 錯体 **1** とジアルキルマグネシウムとの反応性

一方、錯体 **1** に対し 2 倍モル量(1.0 equiv/Ni)の $R_2Mg(thf)_2$ を、エーテル中 $-35^\circ C$ で作用させるとトランスメタル化反応が起こり、対応するジアルキル錯体 $[NiR_2(PEP)]$ (**4**, $R = Me$; **5**, $R =$

CH_2SiMe_3)が生成した(eq. 2)。単結晶 X 線構造解析により、錯体 **4**, **5** は、リンのトランス位にあるアルキル基が配位平面から折れ曲がった、極めて歪んだ平面四角形構造をとっていることが明らかとなった(Figure 3)。アルキル基の折れ曲がり角(P–Ni–C1)が、アルキル基のサイズが大きく異なる錯体 **4**, **5** ともに同程度(**4**: $155.28(17)^\circ$, **5**: $154.69(7)^\circ$)であったことから、この歪みは立体的効果によるものではなく、錯体の電子的特性に起因するものであると推察される。

この歪構造の原因を解明するため、錯体 **4** のモデル分子を用いて DFT 計算を行った。モデル分子の最適化構造においても錯体 **4**, **5** と同様の歪みが再現された。一方、アルキル基の折れ曲がり角を 180° に固定して構造最適化を行うと、最安定構造と比較して 4.31 kcal/mol 不安定になった。興味深いことに、ホスファアルケンをホスフィンに置換したモデル分子では、歪みのない平面四角形構造が最安定となった。このことは、ホスファアルケンの電子的特性が構造に影響を与えていることを示している。

一方、反応に使用する $(Me_3SiCH_2)_2Mg(thf)_2$ の量を 1 倍モル量に減らし、より低温の $-78^\circ C$ で反応を行うと、モノアルキル錯体や錯体 **5** は生成せず、

リン原子上の Mes*基がニッケルに、 Me_3SiCH_2 基がリン原子に結合したアリアル(ブロミド)ニッケル錯体 $[NiBr(Mes*)(PEP')]$ (**6**) ($PEP' = 2-(1-phenyl-2-trimethylsilylmethyl- phosphoethenyl)pyridine$)が生成した(eq. 3)。種々の反応条件で検討した結果、生成物の選択性はマグネシウム化合物の量や溶媒に依存せず、温度にのみ依存することが判明した。単結晶 X 線結晶構造において、錯体 **6** は錯体 **4**, **5** とは異なり、歪みのほとんどない平面四角形構造を持ち、Mes*基はリン原子のシス位に結合していた。また、反応溶液の $^{31}P\{^1H\}$ NMR スペクトルにおいて、Mes*基がトランス位にある異性体は観察されなかった。

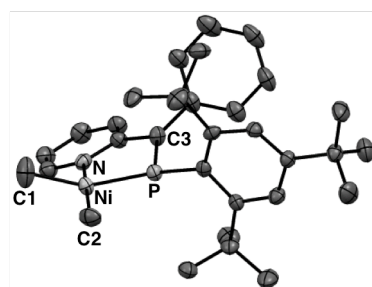
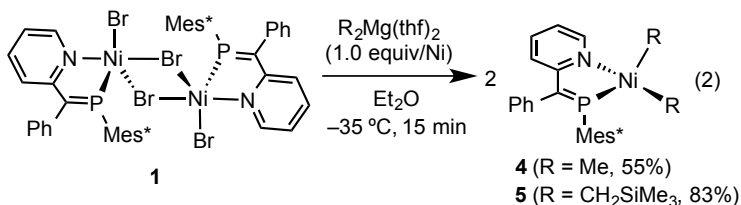
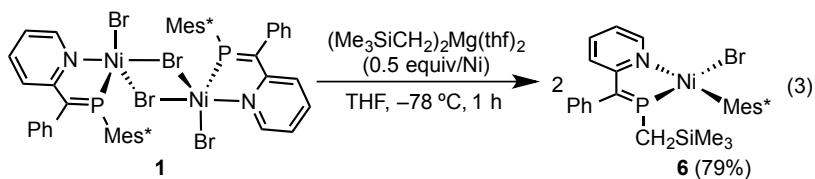


Figure 3. ORTEP drawing of **4**. Select bond distances (Å) and angles ($^\circ$): Ni–C1 1.943(4), Ni–C2 1.931(4), Ni–P 2.1339(10), Ni–N 1.972(3), P–C3 1.692(3), P–Ni–C1 $155.28(17)$, N–Ni–C2



錯体 **1** と $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Mg}(\text{thf})_2$ との推定反応機構を Figure 4 に示した。なお、簡略化のため系中の Mg カチオン種 $([\text{MgCH}_2\text{SiMe}_3]^+ \text{ および } [\text{MgBr}]^+)$ は省略してある。まず、トランスメタル化反応の第一段階として、 Me_3SiCH_2 基が配位した 5 配位中間体 **A** の生成が想定される。反応温度が比較的高い場合、高配位構造がエントロピー的に不利であるため Br 配位子が Mg とともに脱離し、錯体 **5** が生成する。一方、低温では、**A** が 5 配位構造からのアルキル基転移に十分な安定性を持つため、これに続く Mes^* 基のニッケルへの転位と Br 配位子の脱離を経て錯体 **6** が生成したものと理解される。この機構の妥当性は、 Mes^* 基を Mes 基に、PEP 上の Ph 基を Me 基に簡略化したモデル化合物の DFT 計算によって確認された。アルキル基転位の活性化エネルギーは $+14 \text{ kcal/mol}$ と見積もられ、低温でも十分に進行しうることがわかった。

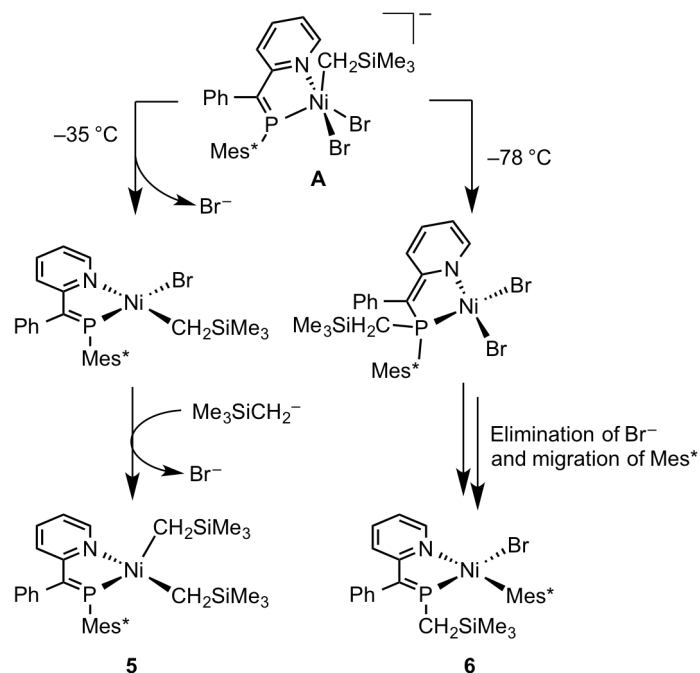


Figure 4. Proposal mechanism for aryl-alkyl group exchange reaction.

参考論文

Takeuchi, K.; Minami, A.; Nakajima, Y.; Ozawa, F. *Organometallics* **2014**, 33, 5365-5370.